

IIS12 Synthesis, Thin Film Formation and Evaluation of a Low-K Silicon-Borazine Polymer

AIST: Yuko UCHIMARU, and Naoko KODA, ASET: Masami INOUE, and Hiroshi YANAZAWA

1) Borazine compounds, having weak aromatic property, are six-member ring compounds in which nitrogen and boron atoms are alternatively joining to each other. Borazine polymers, in which every group on the nitrogen and boron is occupied by hydrogen atoms, dehydrogenative condensation of borazine itself or condensation with amines progresses easily and, therefore, those borazine polymers can be used for raw materials of the boron-nitride ceramics produced by the heat sintering or CVD processes. However, borazine and its derivatives useful as raw materials for ceramics are in general extremely high in hydrolytic property and, therefore, need careful handling in a dry box, etc. Formerly, any try of introducing the borazine skeleton into high-polymer materials was not made. Recently, we have focused attention on the fact that introducing organic groups into borazine skeletons facilitates handling of them in the air. We are studying the hydrosilylation polymerization of triethynyl-borazine with hydrosilane to develop heat-stable polymers. This report relates to evaluation of the film-formation property, mechanical characteristic and etching characteristic of the silicon-borazine polymer which has been evaluated to be promising as the low-k insulating material for semiconductor use.

2) N,N',N"-trimethyl-B,B',B"-trichloroborazine was

synthesized by reaction of boron trichloride with methylamine hydrochloride and, furthermore, triethynyl-borazine (1) was synthesized (yield 40 to 50%) by reaction with the ethynyl magnesium chloride. In the presence of industrial platinum catalyst, hydrosilylation polymerization of the synthetic material 1 and tetra methyl cyclotetrasiloxane (2) (molar ratio 1:1) was made in the toluene under nitrogen environment, while the monomer consumption being monitored with a gas-chromatographic detector. The homogeneous polymer solution was thinned over silicon wafers by the spin-coating method and, after the wafers are heated at 300 to 500°C in the argon atmosphere, aluminum electrodes were deposited and permittivity was measured. Mechanical strength was measured by the nano-indentation method. Furthermore, the polymer films were used for low-k organic hard masks and comparative etching tests were carried out.

3) Hydrosilylation polymerization of the synthetic materials 1 and 2 progressed quantitatively, and the resulting polymer 3 was subjected to NMR and IR analyses. The result indicated a vinyl-silane type skeleton in which one hydro-silane is added to the acetylene linkage of monomer 1. Polymerization reaction progressed under the dilution condition (monomer concentration 0.025 to 0.06 N) makes it hard to turn into a gel, thus providing a homogeneous solution. Using ethyl benzene solvent high in boiling point provides the uniform film by the spin coat method. Film thickness was adjustable to several thousand angstroms, depending on the polymerization temperature and the number of times of coating. It was found that adhesiveness to substrates can be improved by this film heating process.

According to thermogravimetric analysis, polymer 3

indicated high thermal stability even in the air similar to that in the nitrogen (Figure 1). Increasing the temperature of polymer 3 up to 300°C at the rate of 10°C/min and then keeping the polymer at 300°C for 30 minutes contributed to furthermore increase in thermal stability, so that a high value of 564°C was obtained for 5% weight-loss temperature in the air.

Silicon wafers were coated with thin film of polymer 3 by the spin coating method. The wafers placed in the argon stream were heated one hour at 200°C and then 0.5 hour at 300°C. The value of specific permittivity measurement was as low as 2.76 at 1 MHz.

Measurements of mechanical strength of the film indicated high values of 15 GPa in elasticity modulus and 1 GPa in hardness.

Film etching characteristic was evaluated in the nitrogen gas, such as used for semiconductor processes, and in the hydrogen-nitrogen mixed gas. It was found that etching in the nitrogen gas was smooth, but etching in the mixed gas was progressed slowly. Since the hydrogen-nitrogen mixed gas is ordinarily used for etching the resist materials and organic polymer insulating films, processing was made by utilizing polymer 3's etching characteristic so that the film serves as the hard mask for organic polymer insulating films. The obtained processed state is shown in Figure 3.

Silica conventionally used for industrial insulating films, as well as silicon carbide and silicon nitride used for hard masks are required to be saved because they need etching by means of PFC gas being one of global greenhouse gases. Even if an organic

polymer material is used in place of these inorganic materials, however, the organic material needs to be etched by a gas identical to the resist material used for drawing wiring patterns. Hence, there is the necessity of using silica or the like for a hard mask to be inserted between the resist material and the organic polymer material and, therefore, 100% elimination of the use of PFC gas is impossible. Additionally, because of high permittivity of the silica material for hard masks, effective permittivity of the insulating film and hard mask will be elevated as a whole. However, the result of our study indicates the possibility of 100% cutting the PFC gas by combining the organic polymer insulating film with the silicon-borazine polymer hard-mask.

Additionally, a calculated effective permittivity for this combination was 2.7 which is an adequate value in the range required for the second- and third-generation semiconductor standard target. Although various kinds of interlayer insulating films are under development, no raw material satisfying the requirements of standards has been realized. Inorganic materials such as silica of industrial use involve the problem of reduction in mechanical strength due to implementation of using porous materials for lower permittivity to compensate high-k of the raw material itself. Contrastively, organic polymer materials are low in thermal strength and mechanical strength although they are generally low-k material capable to be thinned easily. The silicon-borazine polymer 3 of this report is an organic-inorganic hybrid polymer combining both organic- and inorganic-material features, having promise as insulating films for the second-generation semiconductors. In the future, there is the necessity of technologic study of thicker film formation technique

in addition to evaluation of various kinds of physical property necessary for more practical insulating films. This study is partly commissioned by NEDO.

Fig. 2

Resist

silicon-borazine polymer

Organic polymer

Interlayer insulating film

Silicon wafer

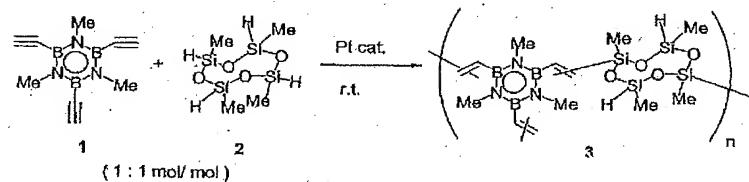
Etching

Hardmask (chlorine gas)

Interlayer insulating film (chlorine /nitrogen gas)

IIS12 低誘電率ケイ素-ボラジンポリマーの合成、薄膜化と特性評価
産総研 ○内丸祐子 甲田直子 ASET 井上正巳 柳沢 寛

1) ボラジン化合物は窒素原子とホウ素原子が交互に結合した6員環構造の化合物で、弱い芳香族性を有する。空素およびホウ素上の基が全て水素原子であるボラジンは、ボラジンとおしやアミン類との脱水素縮合が容易に進行するので、加熱焼結やCVDプロセスによる空隙ホウ素セラミックスの原料として用いることができる。しかしこれらセラミックス原料としてのボラジンおよびその誘導体は、一般に加水分解性が極めて高くドライボックス内などの取り扱いが必要であり、ボラジン骨格を高分子材料へ導入する試みは従来行われてこなかった。最近我々は、ボラジン骨格に有機基を導入すると空気中で容易に取り扱えることに着目し、トリエチルボラジンとビス(ヒドロシラン)類とのヒドロシリル化重合を検討し、耐熱性に優れた高分子の開発を行っている。今回、このケイ素-ボラジンポリマーについて、製膜性、機械特性、エッティング性を評価し、半導体用低誘電率絶縁材料として有望であることを見いだしたので報告する。

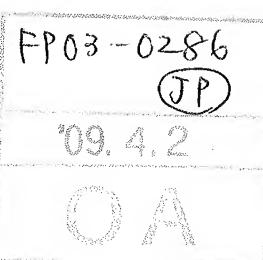


2) 三塩化ホウ素とメチルアミン・塩酸塩との反応で、 N,N',N'' -トリメチル- B,B',B'' -トリクロロボラジンを合成し、さらにエチルマグネシウムクロリドと反応させることにより、トリエチルボラジン(1)を合成した(収率40-50%)。工業用白金触媒の存在下、トルエン中、窒素下にて、1とテトラメチルシクロテトラシロキサン(2)(モル比1:1)とのによるヒドロシリル化重合を、モノマーの消費量をガスクロマトグラフでモニターしながら行った。ポリマーの均一溶液をスピンドルコート法でシリコンウエハ上に薄膜化し、アルゴン雰囲気下で300-500°Cに加熱処理後、アルミ電極とを蒸着して誘電率を測定した。機械的強度の測定はナノ・インデンテーション法により行った。また、本ポリマー薄膜を有機系低誘電率膜のハードマスクとして用いて、両者のエッティング試験を行った。

3) 1と2とのヒドロシリル化重合は定量的に進行し、得られたポリマー3のNMRやIR分析により、モノマー1のアセチレン結合に対してヒドロシランが1個付加したビニルシラン型の骨格であることが示された。重合反応を希釈条件下(モノマー濃度0.025-0.06M)で行うと、ポリマーはゲル化しにくく、均一溶液が得られる。溶媒としてより沸点の高いエチルベンゼンを用いると、スピンドルコート法により均一膜が得られた。重合温度や塗布回数によっては、数1000Åの膜厚に調整できる。この薄膜の加熱処理を行うことにより、基板への密着性が向上することがわかった。

Synthesis, Thin Film Formation and Evaluation of a Low-k Silicon-Borazine Polymer
Yuko UCHIMARU, Naoko KODA, Masami INOUE, Hiroshi YANAZAWA*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba Central 5-2, Tsukuba,
Ibaraki 305-8565; ASET, Environmental Process Technology Laboratory, 292 Yoshida-cho Totsuka-ku
Yokohama Kanagawa 244-08171 Tel 0298-61-4810, Fax 0298-61-4543, e-mail: y-uchimaru@aist.go.jp



ポリマー3は、熱重量分析にて空気中でも窒素中と同様に高い熱安定性を示した(Figure 1)。3を10°C/minで300°Cまで昇温し、そのまま30分間加熱処理を行うと熱安定性はさらに向上し、空気中での5%重量減温度が564°Cと高い値が得られた。

シリコンウエハ上にスピンドルコート法で 3.を薄膜化し、アルゴン気流中で 200°C 1 時間、ついで 300°C 0.5 時間加熱処理した後、測定した比誘電率は、1MHz にて 2.76 と低い値であった。

薄膜の機械的強度を測定したところ、弾性率 15GPa、硬度 1GPa と優れた値であることが示された。

薄膜のエッティング特性の評価を、半導体プロセスで用いられて
いる塩素ガス、および水素・窒素混合ガスを用いて行ったところ、塩素ガスでは容易にエッティングされる
が、水素・窒素混合ガスを用いる場合はエッティング速度が遅いことがわかった。水素・窒素混合ガスはレ
ジスト材や有機高分子系絶縁膜のエッティングに用いられるので、ポリマー③のエッティング特性を生かし、
有機高分子系絶縁膜に対するハードマスクとして利用して加工を行った。得られた加工形状を Figure 3
に示した。

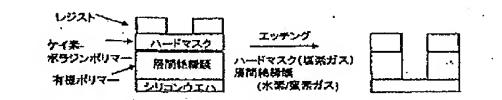


Figure 2. Etching process of an organic polymer insulator thin film with 3 as a hardmask material.

従来、絶縁膜として工業的に用いられるシリカや、ハードマスク等に用いられる炭化ケイ素、窒化ケイ素は、地球温暖化の原因物質である PFC ガスを用いてエッティングが行われ、その削減が求められている。しかしこれらの無機系材料の代わりに有機高分子材料を用いても、配線パターンを描画するレジスト材と同じガスでエッティングされるので、レジスト材との間にハードマスクとしてシリカ等を用いる必要があり、PFC ガスの使用を 100% 削減することはできない。またハードマスクであるシリカ類の誘電率が高いために、絶縁膜とハードマスク全体での実行的誘電率は高くなってしまう。しかし、今回の結果により、有機高分子絶縁膜とハードマスクとしてのケイ素一ポラジン高分子の組み合わせにより、PFC ガスを 100% 削減する可能性が示された。

また、この組み合わせでの実行的誘電率を計算すると2.7となり、次世代・次々世代半導体規格目標において必要とされる範囲の値が得られることが分かった。層間絶縁膜素材の開発についてはさまざまな検討が行われているが、未だ規格を満たす素材は実現していない。工業的に用いられているシリカなどの無機材料は、素材自体の誘電率が高いため、多孔質化による低誘電率化が図られているが、そのために機械的強度が低下することが問題であり、一方、有機高分子系材料は一般に、誘電率は低く、薄膜化も容易であるが、耐熱性や機械的強度に乏しい。今回のケイ素-ボラジンポリマー3は有機材料と無機材料と両方の特長を兼ね備えた有機・無機ハイブリッド型の高分子であり、次世代半導体用の絶縁膜素材として期待される。今後はさらに実用的な絶縁膜として必要な各種の物性の評価を行うとともに、より厚い膜の作成技術の検討が必要である。なお、本研究の一部は、NEDOからの委託により行われた。

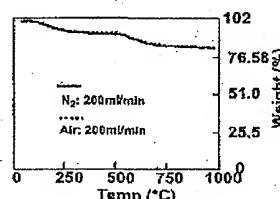


Figure 1. TGA traces of 3 under nitrogen and air (10°C/min).

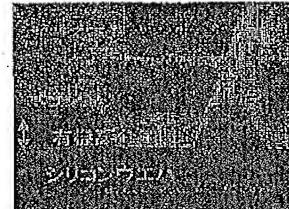


Figure 3. A scanning electron microscope (SEM) cross section

引用非特許文献

本複製物は、特許庁が著作権法第42条第2項第1号の規定により複製したものです。
取扱にあたっては、著作権侵害などしないよう十分にご注意ください。

第51回高分子討論会運営委員会

《運営委員長》	
筒井 哲夫	(九州大学大学院総合理工学研究院)
《副運営委員長》	
吉永 耕二	(九州工業大学工学部)
君塚 信夫	(九州大学大学院工学研究院)
《運営委員》	
明石 満	(鹿児島大学大学院理工学研究科)
入江 正浩	(九州大学大学院工学研究院)
岡本 健一	(山口大学工学部)
金藤 敬一	(九州工業大学大学院生命体工学研究科)
亀井 衛一	(宇部興産㈱ 宇部研究所)
川口 武行	(帝人㈱ 高分子材料研究所)
菊池 裕嗣	(九州大学大学院工学研究院)
古武 弥英	(三菱レイヨン㈱ 中央技術研究所)
佐々木晴永	(旭化成㈱ 延岡支社)
末本 勝己	(東洋紡績㈱ 岩国工場)
高原 淳	(九州大学有機化学基礎研究センター)
玉野 秀樹	(サンアロマーネット 大分リサーチセンター)
西野 寂和	(九州工業大学大学院生命体工学研究科)
根本 紀夫	(九州大学大学院総合理工学研究院)
野中 敬正	(熊本大学工学部)
平野 宗彦	(久光製薬㈱)
古川 隆久	(長崎大学大学院生産科学研究科)
宮本 正昭	(三菱化学㈱ 黒崎事業所)
村田 敬重	(日本油脂㈱ 研究本部)
山下 渉	(三井化学㈱ 生産技術研究所)
山本 敏浩	(新日鐵化学㈱ 総合研究所)
湯井 敏文	(官崎大学工学部)

高分子学会予稿集

51巻 (2002)

12号=高分子機能、*高分子ゲルの機能と物性

(無断で複製・転載を禁じます)
© 2002 The Society of Polymer Science, Japan

平成14年9月18日発行

第51回高分子討論会
会期一平成14年10月2日~4日
会場一九州工業大学 戸畠キャンパス
発行所一社団法人 高分子学会
〒104-0042
東京都中央区入船3-10-9
新富町東急ビル
電話 03-5540-3770
印刷所一株式会社 国際文献印刷社